

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11157927 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 06 . 99**

(51) Int. Cl

C04B 35/48
C04B 35/66

(21) Application number: **09340522**

(22) Date of filing: **26 . 11 . 97**

(71) Applicant: **TOSHIBA CERAMICS CO LTD**

(72) Inventor: **TERANISHI HISAHIRO**
IMAI ISAO

(54) ZIRCONIA AMORPHOUS REFRACTORY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a zirconia amorphous refractory having increased infiltration resistance to slag, erosion resistance to the slag, and extremely improved tolerance by using zirconia as a main component and adding carbon, silicon carbide and silica flour thereto.

SOLUTION: This zirconia-based amorphous refractory consisting essentially of zirconia and contains 3-20 wt.% carbon for improving infiltration resistance to

slag and tolerance, 2-10 wt.% silicon carbide acting as an antioxidant of the carbon and having $\leq 100 \mu\text{m}$ particle diameter and 0.3-2.0 wt.% silica flour acting as a hydration retardant and having $\leq 10 \mu\text{m}$ particle diameter. A pulverized material of a zirconia-carbon-based brick including $\leq 50 \text{ wt.}\%$ zirconia is used singly or in combination with the zirconia by regulating the content of the carbon so as to be within the range not exceeding 20 wt.%. If necessary, 10 wt.% water-soluble phenol resin can be added as a binder.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-157927

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48

C 0 4 B 35/48

A

35/66

35/66

N

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-340522

(22) 出願日

平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 寺西 久広

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ

ラミックス株式会社刈谷製造所内

(72) 発明者 今井 功

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ

ラミックス株式会社刈谷製造所内

(74) 代理人 弁理士 高 雄次郎

(54) 【発明の名称】 ジルコニア質不定形耐火物

(57) 【要約】

【課題】 耐食性、耐スラグ浸潤性を高め、耐用性を大幅に向上し得るジルコニア質不定形耐火物を提供する。

【解決手段】 ジルコニアを主成分とし、カーボン3～20wt%、粒径100μm以下の炭化珪素2～10wt%及び粒径10μm以下のシリカフラワー0.3～2.0wt%を添加してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニアを主成分とし、カーボン 3～20 wt %、粒径 100 μm 以下の炭化珪素 2～10 wt % 及び粒径 10 μm 以下のシリカフラワー 0.3～2.0 wt % を添加してなることを特徴とするジルコニア質不定形耐火物。

【請求項 2】 ジルコニアカーボン質れんが粉碎粉又はこれとジルコニアを主成分とし、粒径 100 μm 以下の炭化珪素 2～10 wt % 及び粒径 10 μm 以下のシリカフラワー 0.3～2.0 wt % を添加してなることを特徴とするジルコニア質不定形耐火物。

【請求項 3】 前記ジルコニアカーボン質れんが粉碎粉が、ジルコニア 50 wt % 以上を含有することを特徴とする請求項 2 記載のジルコニア質不定形耐火物。

【請求項 4】 水溶性フェノールレジン 10 wt % 以下を添加してなることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のジルコニア質不定形耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、取鍋やタンディッシュ等の内張り材、浸漬ノズルやロングノズル等に使用するジルコニア質不定形耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、取鍋やタンディッシュ等の内張り材は、高アルミナ質れんがやマグネシアカーボン質れんが等の定形材に代わり、アルミナマグネシア質やアルミナスピネル質等の不定形材が広く普及してきている。一方、浸漬ノズルやロングノズル等は、アルミナカーボン質やジルコニアカーボン質等の定形材が広く普及しており、不定形材化が進んでいない。従来、内張り材に用いる不定形材の耐用性を更に高める一方、浸漬ノズル等の定形材から不定形材への切り替えを可能とし、その製造コストを削減するため、ガラス相含有ジルコニア 85～99 wt % とアルミナ質セメント 1～15 wt % からなるジルコニア質不定形耐火物（特開昭 63-103869 号公報参照）、シリカを主成分とし、ジルコニア 30～67 wt % を添加してなる熔銑予備処理用浸漬ランスのキャストブル耐火物（特開平 2-9774 号公報参照）、クロミア 50～90 wt %、アルミナ 5～20 wt %、ジルコニア 1～20 wt % 及び鉍化剤 1～10 wt % からなる不定形耐火物（特開平 3-174369 号公報参照）、及び塩基性耐火材料 100 wt 部に対してジルコニア系耐火材料 3～20 wt 部を含有してなるジルコニア系材料添加塩基性流込材（特開平 4-362069 号公報参照）等のジルコニア質不定形耐火物が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のいずれのジルコニア質不定形耐火物も、耐スラグ浸潤性、耐スポーリング性の点で十分とは言えず、耐食性にしてもジ

ルコニアの特性を十分生かしているとは言い難い。特に、浸漬ノズル等では、スラグライン部での耐食性不足のため、実用化に至っていない。そこで、本発明は、ジルコニア原料の耐食性とカーボン原料の耐スラグ浸潤性により、従来の不定形耐火物に比べて耐用性を大幅に向上し得るジルコニア質不定形耐火物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明の第 1 のジルコニア質不定形耐火物は、ジルコニアを主成分とし、カーボン 3～20 wt %、粒径 100 μm 以下の炭化珪素 2～10 wt % 及び粒径 10 μm 以下のシリカフラワー 0.3～2.0 wt % を添加してなることを特徴とする。第 2 のジルコニア質不定形耐火物は、ジルコニアカーボン質れんが粉碎粉又はこれとジルコニアを主成分とし、粒径 100 μm 以下の炭化珪素 2～10 wt % 及び粒径 10 μm 以下のシリカフラワー 0.3～2.0 wt % を添加してなることを特徴とする。前記ジルコニアカーボン質れんが粉碎粉は、ジルコニア 50 wt % 以上を含有することが好ましい。又、第 3 のジルコニア質不定形耐火物は、第 1 又は第 2 のものにおいて、水溶性フェノールレジン 10 wt % 以下を添加してなることを特徴とする。

【0005】主成分であるジルコニア (ZrO_2) としては、一般的にカルシア (CaO) 安定化ジルコニア等が用いられる。カーボン (C) の添加量が 3 wt % 未満であると十分な耐スラグ浸潤性が得られず、耐用性の向上が認められない。一方、20 wt % を超えると添加水分量が多大となり、気孔率が高くなり、耐用性の向上が認められない。カーボンとしては、種々利用できるが、親水性の高いカーボンブラックが最も有効である。マグネシアカーボン ($MgO-C$) 質れんがに使用される鱗状黒鉛は、疎水性が高く、オゾン処理や分散剤処理等の親水処理をした方が良い。ピッチは、低融点、高揮発性のため、単独使用では気孔率が増加し、高耐用が得られないが、加熱時の溶解で付着面に移動し、母材への付着性を高める効果が得られる。特に、1000℃以上の温度での焼成により、強固なカーボン結合を形成するので、カーボンブラックとの併用により気孔率が低下し、緻密な施工体を得ることができる。炭化珪素 (SiC) は、カーボンの酸化防止剤として機能する。粒径が 100 μm を超えると十分な酸化防止効果が得られず、耐用性の低下をきたす。炭化珪素の添加量が 2 wt % 未満であると十分な酸化防止効果が得られず、耐用性の低下をきたす。一方、10 wt % を超えると酸化防止効果は十分であるが、スラグとの反応による低融点化合物の生成量が多くなるため、耐食性を著しく低下させる。シリカフラワーは、水和抑制剤として機能する。粒径 10 μm を超えると水和抑制効果が得られない。シリカフラワーの添加量が 0.3 wt % 未満であると水和抑制効果が得

られず、乾燥後施工体に亀裂が発生し易い。一方、2.0wt%を超えると耐スラグ侵食性の低下が著しく、高耐用が得られない。

【0006】単独又はジルコニアとの併用で主成分となるジルコニア-カーボン質れんが粉砕粉は、焼成又は未焼成のいずれのれんがを粉砕して得てもよい。ジルコニア-カーボン質れんが粉砕粉は、ジルコニア5.0wt%未満であると十分な耐食性が得られない。ジルコニア-カーボン質れんが粉砕粉を用いる場合、カーボンを2.0wt%を超えない範囲で必要に応じて添加することが望ましい。

【0007】水溶性フェノールレジン、バインダーとして機能する。非水溶性フェノールレジン、アセトン、アルコール等の溶媒を使用しなければならず、専用設備の設置等を要し、取り扱いが面倒である。バインダーとしては、不定形材用に広く普及しているアルミナセメントや水硬性アルミナもあるが、その構成成分であるアルミナ(Al_2O_3)及びカルシアは低融点化合物の生成による耐食性の低下を招き易い。水溶性フェノールレジンの場合、焼成により元来含まれているカーボンの一部となり耐食性の低下を起しにくい。しかし、フェノールレジン、残炭率が50%程度あり、添加量が1.0wt%を超えると気孔率の増加を招くため、耐食性が低下する。又、フェノールレジン、熱硬化性のため、無加熱で脱型する場合、アルミナセメント等と併用し、室温での硬化特性を補う必要がある。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について具体的な実施例、比較例及び従来例を参照して説明する。

実施例1～6、比較例1～8、従来例1～6

*各種原料を表1、表2及び表3に示す各配合で混合し、5000ml容量の卓上ミキサーを使用して表1～表3に示す配合の清浄水と混練後、 $40 \times 40 \times 160$ mmの型枠に流し込み、24時間の養生、 110°C の温度での24時間の乾燥により各テストピース(試料)を作製した(ただし、従来例5、6は、成形圧力: 1 ton/cm^2 でプレス成形して固形状のテストピースを得た)。得られた各テストピースの各種の物性測定(従来例1～6を除く)、誘導炉ディップ法によるスラグ侵食試験、スラグ浸潤試験及びスポーリング試験、並びに酸化試験を行ったところ、それぞれの結果は表1～表3に示すようになった。各試験は、以下の要領で行った。スラグ侵食、浸潤試験(試料切断面の侵食、浸潤量の測定)

方法 : 誘導炉ディップ法

試料寸法: $40 \times 40 \times 160$ mm

侵食剤 : 合成スラグ($C/S=2$)

試験温度: $1650^\circ\text{C}-1 \text{ h}$

スポーリング試験(試料切断面の亀裂発生量の測定)

20 方法 : 誘導炉ディップ法

試料寸法: $40 \times 40 \times 160$ mm ($350^\circ\text{C}-12 \text{ h}$ 乾燥品)

試験条件: 無予熱で $1650^\circ\text{C}-5$ 分浸漬後に1分間水中急冷を2回繰り返す。

酸化試験(試料切断面の酸化層厚みの測定)

方法 : 電気炉焼成(ターンテーブル上)

試料寸法: $40 \times 40 \times 40$ mm

試験温度: $1300^\circ\text{C}-2 \text{ h}$

【0009】

【表1】

			実 施 例						比 較 例	
			No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 1	No. 2
使用原料 wt%	電融ジルコニア		74.5	—	76	30	60	—	61	89
	ジルコニアカーボン質 れんが (焼成後粉砕品)	ジルコニア：80%	—	88.5	—	59	—	82.5	—	—
		ジルコニア：40%	—	—	—	—	29	—	—	—
	カーボン類	カーボンブラック	10	—	10	—	3	—	25	2
		ピッチ	5	—	—	—	1	—	—	—
		鱗状黒鉛（親水処理）	—	—	—	2	—	—	—	—
	シリカフラワー	1 μm	0.5	1.5	1	1	1	0.5	1	1
		2.0 μm	—	—	—	—	—	—	—	—
	炭化珪素	325 mesh (44 μm)	5	5	7	3	3	5	7	2
		100 mesh (149 μm)	—	—	—	—	—	—	—	—
	水溶性フェノールレジン		2	5	—	3	3	12	—	—
	アルミナセメント		3	—	4	2	—	—	4	4
水硬性アルミナ		—	—	2	—	—	—	2	2	
添加水分量 out wt%			6.0	6.5	5.0	6.0	5.0	7.0	10.0	4.0
かさ比重	110℃-24h		3.25	3.21	3.40	3.27	3.37	3.18	2.98	3.45
	1500℃-3h		3.12	3.10	3.23	3.19	3.20	3.11	2.90	3.30
見掛気孔率 %	110℃-24h		18.6	17.0	15.9	16.4	17.4	15.7	21.5	16.0
	1500℃-3h		23.5	19.3	19.2	19.1	18.9	21.5	26.4	18.1
曲げ強さ MPa	110℃-24h		7.6	9.0	12.9	10.0	8.3	11.8	7.0	14.0
	1500℃-3h		6.0	8.1	12.3	6.0	10.7	10.5	4.0	9.5
線変化率 %	110℃-24h		0	0	0	0	-0.2	-0.3	0	0
	1500℃-3h		+0.8	+0.4	+1.0	+0.6	+0.7	+0.8	+0.4	+1.4
スラグ侵食試験 (侵食指数：実施例1を100とし、値が小さい)			100	100	120	105	130	130	250	170
スラグ浸潤試験 (浸潤指数：実施例1を100とし、値が小さい)			100	110	105	100	90	90	140	180
酸化試験 (酸化指数：実施例1を100とし、値が小さい)			100	95	95	100	100	105	180	150
スポーリング試験 良好○<△<×不良			○	○	○	○	○	○	○	×

【0010】

【表2】

			比較例					
			No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
使用原料 wt%	電融ジルコニア		—	—	—	74.9	72	74.5
	ジルコニアカーボン質 れんが (焼成後粉砕品)	ジルコニア : 80%	88.5	91.5	83.5	—	—	—
		ジルコニア : 40%	—	—	—	—	—	—
	カーボン類	カーボンブラック	—	—	—	10	10	10
		ビッチ	—	—	—	5	5	5
		鱗状黒鉛 (親水処理)	—	—	—	—	—	—
	シリカフラワー	1 μm	1.5	1.5	1.5	0.1	3	—
		20 μm	—	—	—	—	—	0.5
	炭化珪素	325 mesh (44 μm)	—	2	10	5	5	5
		100 mesh (149 μm)	5	—	—	—	—	—
	水溶性フェノールレジン		5	5	5	2	2	2
	アルミナセメント		—	—	—	3	3	3
	水硬性アルミナ		—	—	—	—	—	—
添加水分量 out wt%			6.5	6.5	6.5	6.5	5.0	6.5
カサ比重	110℃-24h		3.22	3.20	3.20		3.31	
	1500℃-3h		3.10	3.08	3.09		3.24	
見掛気孔率 %	110℃-24h		17.1	17.0	17.0		16.8	
	1500℃-3h		19.0	18.3	19.0		17.9	
曲げ強さ MPa	110℃-24h		9.0	8.7	9.3		10.0	
	1500℃-3h		8.3	8.0	9.1		15.5	
線変化率 %	110℃-24h		-0.2	-0.2	-0.2		-0.2	
	1500℃-3h		+0.8	+0.8	+0.8		+0.2	
スラグ侵食試験 (侵食指数: 実施例1を100とし、値が小さい)			140	150	250	—	200	—
スラグ浸潤試験 (浸潤指数: 実施例1を100とし、値が小さい)			140	170	80	—	150	—
酸化試験 (酸化指数: 実施例1を100とし、値が小さい)			200	230	80	—	100	—
スポーリング試験 良好○<△<×不良			○	○	△	—	×	—

【0011】

【表3】

		従 来 例					
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
使 用 原 料 wt%	電融ジルコニア	—	—	84	45	—	70
	電融アルミナ	88	70	—	—	70	—
	電融マグネシウム	6	—	—	—	—	—
	電融スピネル	—	25	—	—	—	—
	珪石	—	—	—	50	—	—
	カーボン類 鱗状黒鉛	—	—	—	—	20	20
	シリカフラワー 1 μ m	1	—	1	—	—	—
	炭化珪素 3 2 5 mesh	—	—	—	—	5	5
	水溶性フェノールレジン	—	—	—	—	5	5
	アルミナセメント	5	5	5	5	—	—
添加水分量 out wt %		6.0	6.0	4.0	5.0	プレス成形	プレス成形
スラグ侵食試験 (侵食指数：実施例 1 を 100 とし、値が小さい)		300	350	180	200	150	80
スラグ浸潤試験 (浸潤指数：実施例 1 を 100 とし、値が小さい)		300	400	350	400	110	110
酸化試験 (酸化指数：実施例 1 を 100 とし、値が小さい)		—	—	—	—	140	140
スポーリング試験 良好○<△<×不良		×	×	×	×	○	○

【0012】表 1～表 3 から、本発明に係る実施例 1～6 のジルコニア質不定形耐火物は、比較例 1～8 や従来例 1～4 のものに比べ、耐スラグ浸潤性、耐スラグ侵食性に優れており、従来例 5、6 のジルコニアカーボン質れんがと同等の特性を得られることがわかる。

【0013】なお、上述した実施例 1～6 においては、ジルコニア及び／又はジルコニアカーボン質れんがが粉碎粉、カーボン、炭化珪素及びシリカフラワー等を原料とする場合について説明したが、耐スポーリング性向上のために有機繊維やセラミック繊維を添加したり、脱落防止のために金属繊維を添加しても差し支えない。

【0014】

* 【発明の効果】以上説明したように、本発明の第 1、第 2 のジルコニア質不定形耐火物によれば、カーボン、炭化珪素及びシリカフラワーがジルコニアの特性を十分に引き出すと共に、相互の短所を補うことができるので、従来の不定形耐火物に比べ、耐スラグ浸潤性、耐スラグ侵食性を高めることができ、ひいては耐用性を大幅に向上することができる。又、第 3 のジルコニア質不定形耐火物によれば、第 1、第 2 のものの作用効果の他、フェノールレジンが水溶性であると共に、バインダーとして機能するので、その取り扱い及び施工性を容易にすることができる。

*